

# Staklasti metali-materijali budućnosti?

*dr EMIL BABIĆ, Zagreb*

**Uvod.** Staklasti metali su posve nova i osobito zanimljiva vrsta materijala. Njihovim stvaranjem čovjek je korigirao prirodu jer amorfno stanje nije »prirodno« za metale i slitine pa ove materijale ne nalazimo u prirodi, No, osim ovog aspekta, ovi su materijali zanimljivi i zbog njihovih neobičnih i za primjenu vrlo korisnih svojstava.

Amorfno ili staklasto tijelo ne posjeduje svojstvo kristaliničnosti. To znači da mu atomi nisu raspoređeni u periodičnu prostornu rešetku, već su nasumično smješteni u prostoru (sl. 3). Činjenica da kod amornih tvari postoji međudjelovanje među atomima, ali ne postoji uređenost među njima, znatno otežava potpuno razumijevanje njihove prirode. Kod izučavanja plinova situaciju pojednostavnjuje odsutnost međudjelovanja među atomima iako postoji neuređenost. S druge strane, kod kristala postoji međudjelovanje među atomima ali i krajnja uređenost koja uzrokuje svojstva makroskopske simetrije koja se odražava na svim fizikalnim svojstvima kristala. Upravo to svojstvo simetrije jest osnova za primjenu teorije grupa kao matematičke metode pri tumačenju svojstava kristala. Odsustvo periodičnosti kod amornih tijela onemogućava primjenu ovakvih matematičkih metoda, pa sa teorijske strane, proučavanje ovih tvari predstavlja posebno kompliciran zadatak. Međutim, za znanost — čiji je osnovni »motor« znatiželja — ova poteškoća predstavlja osobiti izazov.

U ovom članku ćemo nešto reći o metodama proizvodnje, strukturi i ostalim svojstvima staklastih metala, kao i o njihovim sadašnjim i predvidivim primjenama.

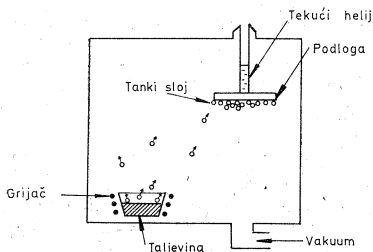
## Postupci dobivanja staklastih metala

Staklasti metali dobivaju se, u osnovi, na dva načina:

- atomi se nasumično »naslažu« na hladnu pologu. (Ovo se postiže napanivanjem, katodnim prskanjem ili elektro- odnosno kemijskom depozicijom.)
- taljevina se naglo ohladi, tako da se atomi »zamrznu« u stanju sličnom onom u tekućini.

Treba naglasiti da se amorfno kruto tijelo ne može dobiti direktno iz kristala jer atomi u rešetki zauzimaju položaje najniže energije pa je to stanje tvari stabilno. Naprotiv tomu, ako se temperatura amornog tijela dovoljno povisi, atomi će posjedovati dovoljno energije da se pomaknu u položaje niže energije, tj. ono će rekristalizirati. Primjetimo također da metoda pripreme staklastog metala mora biti prilagođena svakoj vrsti slitine.

Termičko napanivanje je jedina metoda kojom se dobivaju čisti metali u amorfnom stanju. Kod te metode, koja je prikazana na sl. 1, čisti se metal rastali u visokom vakuumu pa pojedini atomi stižu na hladnu podlogu na kojoj se praktički »smrznu« u položaju u kojem su dotakli podlogu.

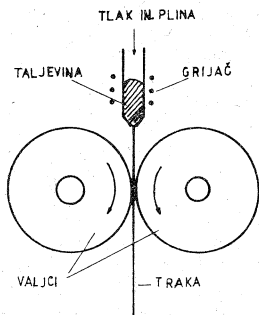


Sl. 1. Princip rada uređaja za napanivanje tankih slojeva na hladnu podlogu

Druga skupina staklastih metala koja se priprema postupkom katodnog prskanja su slitine rijetkih zemalja (La, Ce...Gd) i prelaznih metala (Fe, Co, Ni, itd). Kod ovog postupka atomi se odstranjuju s površine izvornog materijala udarcima ubrzanih iona nekog inertnog plina, a zatim se deponiraju na posebnu pologu. Neke od ovih slitina (npr. GdCo) bi se mogle koristiti za magnetske memorije u računarima budućnosti zbog njihovih posebnih magnetskih svojstava.

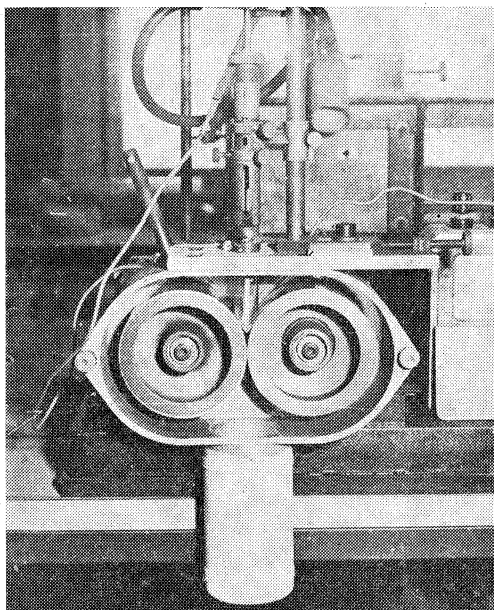
Treća vrsta slitina su kombinacije prelaznih metala T (Fe, Ni, Co, Pd,...) i metaloida M (B, Si, P, C) približnog sastava  $T_4M$ . Ti staklasti metali se najlakše pripremaju oko eutektičke smjese, tj. u odnosima za koje je temperatura tališta danog sistema najniža, pa su tekuća i čvrsta faza u ravnoteži već na razmjerno niskoj temperaturi. Zbog tog se ovi staklasti metali mogu dobiti naglim hlađenjem direktno iz taljevine. Ovako dobiveni materijali imaju vrlo povoljna fizikalna svojstva i stabilni su do  $\approx 400^\circ\text{C}$ , a zbog ekonomične proizvodnje mogući su praktične primjene su im velike.

Priprema staklastih metala iz taljevine zahtijeva brzo hlađenje ( $10^5 - 10^7$  stupnjeva u sekundi) kako bi se izbjegla rekristalizacija. To je moguće samo za tanke uzorke. O postupcima proizvodnje staklastih metala iz taljevine napisana su na našem jeziku dva opširna članka (lit. 1, 2) pa ćemo ih ovdje samo kratko spomenuti.



Sl. 2. a) Princip rada mlina za ultrabrzno kaljenje

b) Praktičan izvedba istog uređaja na Institutu za fiziku Sveučilišta u Zagrebu

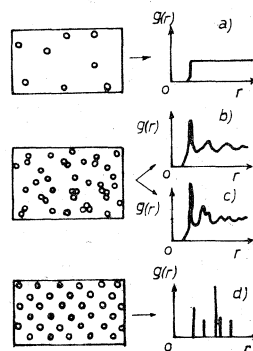


Postupci se dijele u povremene i kontinuirane. Povremeni je postupak npr. kad se mala kapljica taljevine naglo »spreša« među bakrene ploče. Manjkavosti ovog postupka su: vrijeme između dva uzastopna kaljenja je mnogo dulje nego sam proces kaljenja, a gotovi proizvod je malena pločica nepravilna oblika.

Prvi uređaj za kontinuiranu proizvodnju staklastih metala (prikazan na sl. 2) napravljen je u Zagrebu 1969. god. prema ideji prof. B. Leontića. Bit je postupka u tome da se taljevina simultano »preša« i skručuje koristeći pri tom dobro poznati princip valjaoničkih mlinova za pravljenje limova. Ukratko, kontinuirani mlaz taljevine se dovodi u procjep među metalnim valjcima koji brzo rotiraju u suprotnim smjerovima. Talina se spreša i skrutne (površina valjka je hladna) te napušta valjke u obliku trake, čija duljina nije ograničena. Mlin za brzo kaljenje uspješno se upotrebljava kod niza slitina. Ograničava ga, međutim, činjenica da je, u prskos velikoj brzini hlađenja, vrijeme hlađenja ipak vrlo kratko ( $< 10^{-3}$  s) pa slitina može napustiti valjke na temperaturi još uvijek dovoljno visokoj da dođe do rekristalizacije. Zbog toga se češće koristi pojednostavljena metoda (lit. 2) kod koje mlaz taljevine dolazi na obod brzo rotirajućeg valjka. Uslijed rotacije taljevina se razvuče, skrutne i, zbog centrifugalne sile odvoji od valjka u obliku trake proizvoljne dužine.

### Struktura staklastih metala

Bitna razlika između kristalne i amorfne tvari je u njihovoj strukturi. Na sl. 3 shematski su prikazane strukture različitih stanja materije te funkcije  $g(r)$  koja mjeri vjerojatnost nalaženja drugog atoma na udaljenosti  $r$  od atoma-ishodišta. Za plin (sl. 3a)  $g(r)$  je konstantna, što znači da je za drugi atom svaki položaj jednako vjerojatan. Kod kristala (sl. 3d)  $g(r)$  se sastoji od niza oštih šiljaka što znači da je raspored atoma strogo periodičan. Za amorfno kruto tijelo (sl. 3c) i tekućine (sl. 3b) funkcije  $g(r)$  su slične, i po obliku između onih za plin i kristal. To pokazuje da u tekućini i amorfnom stanju postoji uređenje na kratku udaljenost, tj. povezanosti između položaja susjednih atoma, ali nema povezanosti u položajima međusobno udaljenih atoma. Za opis strukture amorfnih tijela najčešće se koristi model nasumično gusto složenih tvrdih kugli koje predstavljaju atome. Danas se za takvo nasumično slaganje određenih atoma daje zadatak kompjutoru koji napravi »amorfno tijelo«. Računar također iz dobivenih položaja računa funkciju  $g(r)$  koja se može uporediti sa  $g(r)$  dobivenom pomoću difrakcije rendgenskih zraka na konkretnoj slitini. Slaganje je obično dosta dobro ako se uzme u obzir da tvrde kugle nisu dobra fizikalna slika atoma.



Sl. 3. Stanja tvari i odgovarajuće vjerojatnosti nalaženja drugog atoma na udaljenosti  $r$  od prvog atoma  $g(r)$  [a] plin, b) tekućina, c) amorfno kruto tijelo i d) kristal]

### Svojstva staklastih metala

Tipična neuređenost strukture, koja je i homogena i izotropna, uvjetuje posebna fizikalna svojstva metalnih stakala.

To se posebno dobro očrtava kod *mehaničkih svojstava*. Većina je kristalnih slitina vrlo tvrda ali i krta. Kod metalnih stakala lako se dobije neubičajena kombinacija visoke tvrdoće, čvrstoće, elastičnosti i žilavosti. Zbog izuzetne homogenosti ovi materijali mogu apsorbirati veliku količinu energije prije kidanja. Ovo svojstvo je posljedica ne postojanja dobro definiranih strukturnih defekata kao što su granice zrna ili dislokacione linije koje igraju važnu ulogu kod kristalinih materijala. Zbog homogenosti ovi su materijali otporni i na koroziju. Naime, otpornost na koroziju ovisi o kemijskoj aktivnosti tvari i njenoj sposobnosti da stvori pasivni sloj koji sprječava daljnju koroziju. I pored visoke kemijske aktivnosti, amorfne slitine su se pokazale mnogo otpornije na koroziju nego kristalne. Razlog je u tome što kemijska aktivnost pospješuje stvaranje pasivnog sloja, dok zbog homogenosti ne dolazi do prodora u unutrašnjost kao kod kristalnih slitina.

*Transportna svojstva* (električni otpor, supravodljivost, termoelektromotorna sila i toplinska vodljivost) staklastih metala su vrlo različita u odnosu na ona kod kristalnih slitina. Tako specifični električni otpor ovih materijala može biti deset i više puta veći nego kod kristalnih slitina. Električni im otpor, osim toga, slabo ovisi o temperaturi pa od apsolutne nule do sobne temperature otpor se promjeni za svega par postotka. Oba ova svojstva slijede iz strukture neuređenosti, jer poznato je da bi električni otpor savršeno periodičnog metala iščezavao na temperaturi apsolutne nule. Porast otpora s temperaturom posljedica je narušavanja periodičnosti zbog pomaka atoma iz ravnotežnih

položaja uslijed termičkih vibracija. Kod amornih metala periodičnost unaprijed ne postoji (zato je otpor visok i na apsolutnoj nuli), a termička titranja uzrokuju tek malu dodatnu promjenu u neuređenosti (otud i slaba ovisnost otpora o temperaturi).

Iz istih razloga su i termoelektromotorne sile te toplinske vodljivosti staklastih metala male u usporedbi s onim za kristalne. Posebno je interesantna pojava supravodljivosti u amornim slitinama. (Supravodljivost je pojava kod koje električni otpor metala padne na nulu već na konačnoj temperaturi.) Pokazalo se je, naime, da neki metali, koji inače nisu supravodiči, to postanu u amornom stanju.

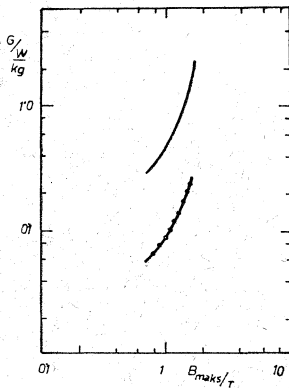
Slično je i sa *magnetskim svojstvima*. Mnoge amorfne slitine koje sadrže Fe, Co, ili Gd su feromagnetni, tj. magnetski momenti nekih elektrona se, zbog kooperativnog međudjelovanja, usmjere u jednom smjeru. U članku 1. su magnetska svojstva opisana, pa ih nećemo ovdje ponavljati. Spomenimo ipak »meki« feromagnetizam koji se javlja u slitinama tipa  $T_4 M$ , a manifestira se u uskoj magnetskoj histerezi što u praksi znači male gubitke kod transformatora izmjenične struje.

### Primjene staklastih metala

Kao što je već spomenuto, amorfne slitine su posve nova vrsta materijala tako da niti poznajemo sva njihova svojstva, niti su proizvedene sve moguće slitine. Zbog toga nije ni moguće dati potpuniju listu njihovih predvidivih primjena. Ove će očit ovisiti o njihovim svojstvima i o ekonomičnosti proizvodnje.

Čini se da će amorfne slitine imati najširu primjenu za proizvodnju jezgri transformatora sa malim gubicima. Doista, amorfne  $Fe_{82}B_{10}Si_8$  slitine imaju 5—10 puta manje gubitke nego kristalne Fe-Si slitine koje se inače koriste u transformatorima (sl. 4). Tako mali gubici nisu uzrokovani samo uskom histerezom već i visokim električnim otporom koji smanjuje vrtložne struje (one su posebno velik problem kod visokih frekvencija), pa u tom području staklasti magneti nemaju premca. »Meki« amorfni feromagnetni se u SAD već upotrebljavaju za posebne transformatore i magnetsku zaštitu (sprječavanje utjecaja vanjskog magnetskog polja), a u Japanu za video-tehniku i reprodukciju zvuka (npr. glave magnetofona).

Jednaku, ako ne i širu primjenu imat će njihova mehanička svojstva. Već dugo vremena koristi se »niklovanje« što je u stvari nanošenje amornog NiP sloja visoke tvrdoće i dobre otpornosti na koroziju. Obzirom da su ti materijali vrlo tvrdi i mogu se obradivati, lako je zamisliti proizvodnju noževa i žileta sa kontinuirano zamjenjivom oštricom.



Sl. 4. Usporedba gubitaka u jezgri ( $G$ ) za konvencionalnu  $Fe_3\%Si$  slitinu (puna linija), amornu slitinu  $Fe_{82}B_{10}Si_8$  (kružići) iste debljine pri sinusnoj indukciji magnetskog polja  $B$  frekvencije 60 Hz

Konačno, spomenimo svojstvo u kojem staklasti metali uvelike nadmašuju kristalne, a to je *otpornost na radioaktivno zračenje* ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  - zrake, neutroni i razni ioni). Naime, ako se neki atom u amornom tijelu i pomakne pod utjecajem upadnog zračenja, rezultirajući materijal ostaje amorfan i njegova fizikalna svojstva ostaju gotovo nepromjenjena. Svojstva kristalnih materijala bitno ovise o njihovoj periodičnosti i dodatne nesavršenosti, uzrokovane upadnim zračenjem, mogu ih jako izmjeniti. Zbog toga bi amorfne slitine mogle imati znatnu primjenu u reaktorskoj tehnologiji. Spomenimo pri tom i jednu vrlo specifičnu primjenu staklastih metala. Smatra se da bi oko 1995. god. trebala proraditi prva električna centrala koja koristi termonuklearnu fuziju (lit. 3). U jednom od tih postupaka se »vruća« plazma zadržava u određenom dijelu prostora korištenjem jakog magnetskog polja. Jako magnetsko polje u velikom volumenu može se ekonomično ostvariti jedino pomoću supravodljivih magneta za što se koristi zavojnica od kristalne NbTi slitine. Međutim, zavojnica je izložena znatnom radioaktivnom zračenju koje bi moglo dovesti do nestanka svojstva supravodljivosti i time do katastrofe ogromnih razmjera. Dakle, upotreba amornih supravodiča mogla bi omogućiti sigurniju energetska budućnost čovječanstva.

### Zaključak

Veći dio istraživanja u suvremenoj fizici čvrstog stanja usmjeren je na pojave i materijale za koje postoji mogućnost praktične primjene. Da takva usmjerenost ne čini istraživanja manje interesantnim svjedoči brzi razvoj proučavanja i proizvodnje staklastih metala koji je osim industrijske

primjene otvorio i mnoge osnovne probleme fizike čvrstog stanja. O važnosti tih istraživanja najbolje govore Nobelove nagrade za 1977. godinu podijeljene *N. F. Mottu* i *P. W. Andersonu* pretežno za njihov doprinos na tom području. No razumijevanje amorfnih materijala ostaje i nadalje nadasve kompliciran zadatak tako da će vjerojatno ti problemi privlačiti pažnju mnogih fizičara još dugi niz godina.

*Literatura:*

1. *E. Babić*, Elektrotehnika, **5—6** (1977) 377
2. *D. Pavuna*, Elektrotehnika, **5—6** (1977) 424
3. O termonulearnim centralama vidi članke: *V. Knapp*, MFL (1978/79) br. 4, *Đ. Miljanić*, MFL (1978/79) br. 2